

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

PARIS

A1

FR-11-1976

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION(11) N° de publication :
IA n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.

2309 599

FRANCE
GROUP 142
CLASS 560
RECORDED

(21)

N° 76 12024 Best Available Co

| | | |
|----------------|-------|---|
| (54) | Elast | WARN +R21 Optically clear reinforced silicon elastomer - comprising copolymers contg. dimethyl siloxane and diphenyl siloxane with silica filler WARNER-LAMBERT CO 29.04.75-US-5727288 A26 +P32 (496) (31.12.76) *DT2616-147 C08I-83/10 +A61f-01 G02c-07/04 |
| (51) | Class | Optically clear reinforced vulcanised silicone elastomer comprises 80-95 wt.% of a mixt. or (a) copolymer of (1) dimethyl siloxane, (2) diphenylsiloxane and/or phenylmethylsiloxane and (3) vinyl siloxane, (b) a copolymer of (1) dimethyl siloxane, (2) diphenylsiloxane and/or phenylmethylsiloxane and (3) a siloxane with $(R_2)HSiO-$ and/or $-O-SiHR-$ O-gps. (where R is CH_3 or C_2H_5); each of the components (a) and (b) contg. 6 to 16 Mol% of phenyl gps. and neither of (a) and (b) can contain the component (3) of the other, and 5-20 wt.% of a SiO_2 filler (e.g. "fume silicon") the refractive index of the copolymers being practically the same as the refractive index of filler (c). |
| (22) | Date | The silicone elastomer is suitable for prdn. of contact lenses and eye implants. 23.4.76 as 012024 (10pp999) |
| (33) (32) (31) | Prior | |
| (41) | Dat | public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 48 au 26.11.1976. |

302 C 7/04.

nérique le 29 avril

(71) Déposant : WARNER LAMBERT COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de : Edward A. Travnicek.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Marc-Roger Hirsch, Conseil en brevets.

La présente invention concerne la préparation d'élastomères de silicone optiquement clairs, utilisables en particulier pour des verres de contact.

De nombreux élastomères de silicone présentent, lorsqu'ils ne sont pas chargés, une excellente clarté optique et ont généralement la couleur de l'eau. La résistance à la traction et, en particulier, la résistance à la déchirure de ces élastomères sont cependant médiocres. En chargeant les élastomères de solides en petites particules, la résine de silicone ou la gomme fournissent, après vulcanisation et durcissement, un élastomère de bien meilleure résistance. Des charges pour les élastomères du type silicone sont les charges habituellement utilisées pour les matières plastiques, mais le choix en est limité lorsque la clarté optique de l'élastomère est un facteur essentiel. On utilise en général du diméthyl siloxane avec un agent de vulcanisation pour avoir un élastomère de silicone, mais pour qu'il soit utilisable de façon satisfaisante, il faut incorporer une charge qui en améliore la résistance. On utilise à ce propos de la silice finement divisée, connue sous le nom de "silice enfumée". Lorsqu'on ajoute une telle charge à du diméthyl siloxane ou à de la gomme et qu'on vulcanise, on obtient un élastomère translucide, généralement inutilisable pour fournir des objets requérant une clarté optique, tels que des lentilles. La raison principale en est que les indices de réfraction de la silice enfumée et du diméthyl siloxane ne s'accordent pas.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 3 341 490 décrit un mélange d'unités siloxanes de type vinylique, susceptible d'être chargé de silice et de fournir, après vulcanisation et durcissement, des produits utilisable pour fabrication d'articles présentant une clarté optique.

La présente invention concerne la préparation de copolymères de diphenyl siloxane et de diméthyl siloxane ayant un rapport de groupes phényle à méthyle de 12% en moles. L'invention comprend aussi une lentille de contact en plastique souple en silicone renforcé, comprenant un copolymère de:

- (a) un aryl siloxane,
- (b) un alkyl siloxane,
- et, (c) une charge de silice.

Cette lentille est constituée d'un copolymère de silicone ayant essentiellement le même indice de réfraction que la silice, si bien qu'elle est transparente et optiquement claire. De petites variations dans les compositions n'ont qu'un faible effet sur la clarté optique. Comme des mélanges de gommes ou d'huiles de silicones fortement arylées sont généralement non-miscibles aux alkyl siloxanes, on doit mettre en oeuvre des copolymères. On peut mélanger des mélanges de deux ou plusieurs silicones contenant pratiquement le même

rapport aryle/alkyle (généralement phényle/méthyle) pour obtenir les indices de réfraction précis qui vont avec celui de la silice de charge. Les dispersions optiques ne s'apparent pas parfaitement en général, mais elles peuvent être suffisamment voisines pour éviter une interférence notable avec la 5 clarté optique des lentilles.

L'invention fournit donc un élastomère de silicone d'aryl siloxane et d'alkyl siloxane, présentant un rapport des groupes aryle/alkyle tel que l'indice de réfraction de l'élastomère obtenu est pratiquement égal à celui d'une charge utilisée avec l'élastomère. L'invention fournit aussi des copolymères 10 de diphenyl siloxane et de diméthyl siloxane ayant un rapport des groupes diphenyle / méthyle de 12% en moles et un indice de réfraction pratiquement égal à celui d'une silice enfumée de charge.

L'invention se rapporte également à des élastomères de silicone chargés de silice et optiquement clairs, formés d'aryl- et dialkyl siloxanes.

15 L'invention fournit enfin une lentille de contact en silicone chargé de silice, optiquement claire, comprenant un élastomère de deux polymères, dont l'un porte des groupes vinyliques terminaux et l'autre des groupes $(R)_2HSi-O-$ terminaux, où R est un radical méthyle ou éthyle. A d'autres égards, les polymères sont semblables si ce n'est que les groupes terminaux indiqués sont présents uniquement dans le polymère respectif.

De façon générale, un copolymère d'un aryl siloxane et d'un alkyl siloxane 20 contenant 12% en moles de groupes aryles, présente un indice de réfraction pratiquement équivalent à celui d'une charge du type silice enfumée et constitue un produit élastomère transparent ou pratiquement transparent. Dans un cas spécifique, un copolymère de diphenyl siloxane et de diméthyl siloxane 25 contenant environ 12% en moles des groupes diphenyles, le reste étant des groupes diméthyles, fournit un matériau essentiellement transparent avec une silice enfumée. Ainsi, un copolymère de phényl-méthyl siloxane (à environ 24% en moles) et de diméthyl siloxane, fournit un copolymère (contenant à peu près la même 30 proportion de groupes phényles et méthyles) dont l'indice de réfraction coïncide avec celui de la charge de silice enfumée. D'autres co- ou ter-polymères contenant la même proportion de groupes phényles et méthyles constituent des produits transparents avec des charges de silice enfumée. De petites variations dans la composition des copolymères n'exercent qu'un faible effet sur la clarté optique.

35 La lentille de contact selon l'invention comprend de préférence:

A. Un polymère de :

1. diméthyl siloxane,
2. diphenyl siloxane et/ou phényl-méthyl siloxane, et
3. vinyl siloxane,

qui renferme une petite quantité d'un catalyseur au platine en solution;

B. Un copolymère de:

1. diméthyl siloxane,
2. diphenyl siloxane et/ou phényl-méthyl siloxane, et
- 5 3. un siloxane ayant des groupes $(R)_2HSI-O-$ et/ou $-O-SiR-O-$, où R est un radical éthyle, et de préférence méthyle; et

C. 5 à 20% de silice enfumée.

Selon cette mise en oeuvre préférée, il n'y a pratiquement aucun atome de Si qui ne soit pas lié à un groupe organique.

10 Les polymères A et B doivent comprendre chacun 6 à 16 moles % de groupes phényles et aucun ne doit contenir du composant 3 de l'autre. Comme il est difficile de trouver un polymère disponible industriellement et ayant le pourcentage convenable de groupes phényles pour que son indice soit très proche de celui de la charge et qu'il présente les autres propriétés requises, on peut 15 ajuster étroitement l'indice de réfraction de l'élastomère en choisissant un mélange de polymères, de telle façon que leur produit de mélange ait le même indice de réfraction que la charge. Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, il faut éviter soigneusement de mélanger des polymères dont les quantités de groupes phényles diffèrent largement. On a constaté que dans la gamme de 6 à 16% en 20 moles des groupes phényles, la répercussion sur la transparence de quantités inégales de groupes phényles n'est pas significative.

Le choix du catalyseur est laissé aux spécialistes. Les catalyseurs préférés sont des composés organiques du platine, tels que ceux qui sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique Nos. 2 823 218 et 3 159 601.

25 De nombreux polymères de silicium industriels, utiles pour composer le vulcanisat selon l'invention, renferment des quantités catalytiques de ces composés du platine. De façon générale, il faut éviter des matières catalytiques toxiques comme les composés organostannieux et les amines. Bien que cela ne soit pas essentiel, il est préférable que le produit vulcanisé résultant soit soumis à une extraction pour en éliminer des impuretés, par exemple des matières de départ n'ayant pas réagi. Des solvants convenables sont par exemple, des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques ou chlorés. Ce sont, par exemple: l'hexane, le toluène, le chlorure de méthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

30 35 L'invention est davantage illustrée à l'aide des exemples suivants:

EXEMPLE 1

On a constaté que des huiles de silicone Dow Corning, connues sous la dénomination DC 550 et DC 560, sont miscibles en toutes proportions.

Les indices de réfraction des huiles DC 550 et DC 560 sont, respectivement, 5 n_D^{20} = 1,4935 et 1,436. L'une quelconque de ces huiles, mélangée uniquement à environ 6% en poids de silice enfumée, fournit une suspension trouble, qui n'est pas claire optiquement.

On prépare divers mélanges d'huiles DC 560 et DC 550 comprenant de plus chacun environ 6% en poids de silice enfumée traitée. On constate que la silice 10 enfumée traitée par du triméthyl silyle est beaucoup plus facile à disperser que la silice enfumée non traitée. Un mélange contenant environ 35 parties en volume du DC 550 et 65 parties en volume du DC 560, mélangé à environ 6% en poids de silice enfumée traitée, présente une excellente clarté optique, même lorsqu'il est éclairé à contre-jour par un petit spot. On calcule que 15 ce mélange a un indice de réfraction de 1,455. Des mélanges différant de $\pm 5\%$ en volume, quant à la teneur en huile DC 550, manifestent des clartés optiques presque aussi bonnes. Les indices de ces mélanges varient de $\pm 0,0025$ (valeur calculée). Une variation de l'indice de réfraction de $\pm 0,004$ pour les mélanges, produit un voile à peine perceptible avec un éclairage latéral.

EXEMPLE 2

Une gomme ne contenant que du diméthyl siloxane avec une trace (0,1 mole %) de vinyl-méthyl siloxane est mélangée à de la silice enfumée; cela fournit un matériau trouble inacceptable, dont l'indice de réfraction est de $n_D^{23} = 1,4045$.

Une autre gomme siloxane contenant 7% en moles de diphenyl siloxane, 0,1% de 25 vinyl-méthyl siloxane, le reste étant constitué de terpolymère de diméthyl siloxane, présente un indice de réfraction de $n_D^{23} = 1,4320$. En le mélangeant à de la silice enfumée traitée, on obtient un matériau beaucoup plus clair.

Cependant, ce produit n'est pas aussi bon que le mélange d'huiles cité dans l'Exemple 1, avec un indice de réfraction de $n_D^{20} = 1,455$. Dans chaque cas, 30 la gomme comprenant la charge de renforcement de silice traitée, est mélangée avec environ 0,5 à 2,5 parties d'agent de vulcanisation de type peroxyde organique (bien connu industriellement) et les mélanges de copolymères ou de terpolymères du procédé sont vulcanisés selon des techniques classiques.

Par exemple, on peut irradier le mélange ou utiliser un agent de vulcanisation connu de type peroxyde, selon les méthodes habituelles.

EXEMPLE 3

On mélange de la résine de silicium à deux composants à faire en pot (General Electric RTV 615) avec de la silice, de telle sorte que le mélange final contient 100 parties de A, 10 parties de B et 11 parties de silice.

5 (toutes les parties sont pondérales). A est un copolymère de diméthyl siloxane.

— La Partie A renferme également une quantité catalytique d'un catalyseur organique au platine connu dans l'art.

— La Partie B est un copolymère dont le principal composant est du diméthyl siloxane, avec environ 1 à 2% d'unités $-O-SiH(CH_3)_2$.

10 Lorsque les composants A et B sont mélangés juste avant utilisation, le composé au platine catalyse une réaction entre les groupes vinyls et les groupes $\geq SiH$, qui donne de nouvelles liaisons chimiques et enfin une masse élastomère réticulée.

On utilise le mélange chargé de silice décrit plus haut pour fabriquer des 15 verres de contact. Leur résistance est convenable, mais leur clarté optique n'est pas satisfaisante, même dans des sections de 0,10 mm d'épaisseur seulement.

Le Dr. David Muller, dans "Contact Lens Journal" d'Avril 1978, page 38, décrit la mise en œuvre de ce mélange pour fabriquer des verres de contact.

20 EXEMPLE 4

On mélange une résine de silicium à faire en pot à partir de deux composants, de la General Electric, connue sous la dénomination RTV 655, avec une charge de silice fumée, de telle sorte que le mélange final contient:

100 parties de A, 10 parties de B, et 11 parties de silice en poids.

25 La Partie A de cette résine est un terpolymère comprenant environ:

- 0,3% molaire d'un vinyl siloxane,
- 6,0% molaires de diphenyl siloxane,
- le reste étant du diméthyl siloxane.

La Partie A renferme également une quantité catalytique d'un catalyseur organique au platine connu dans l'art.

La Partie B est un copolymère contenant environ:

- 1 à 2% molaires d'unités $-O-SiH(CH_3)_2$,
- 6% molaires de diphenyl siloxane,
- le reste étant constitué par des unités de diméthyl siloxane.

30 Lorsque les composants A et B sont mélangés immédiatement avant utilisation, le composé au platine catalyse une réaction entre les groupes vinyliques et $\geq SiH$, qui fournit ainsi de nouvelles liaisons chimiques, puis enfin une masse élastomère réticulée.

La charge peut être incorporée aux Parties A et B selon un ordre quelconque. Il est généralement plus pratique de mélanger la charge au composant A d'abord, puis de mélanger ce produit avec le composant B. On utilise ce mélange pour fabriquer des verres de contact. Leur résistance est bonne et leur 5 clarté optique est suffisante pour cet usage. Le voile de ce matériau chargé est à peine mesurable dans des sections de moins de 1 mm d'épaisseur, et il est bien inférieur à celui que présente la RTV 615 chargée de l'Exemple 3.

Bien que l'on ait choisi la teneur en unités phényles de la RTV 655 pour 10 obtenir la souplesse optimale à de très basses températures pour d'autres applications, cette teneur est suffisamment importante pour fournir une bonne clarté optique avec une charge de silice, comparable à celle de verres de contact souples à l'hydrogel. De plus, la RTV 655 est disponible industriellement.

EXEMPLE 5

15 On effectue des mélanges de plusieurs paires, en proportions égales, d'huiles de silicones ayant diverses teneurs en unités phényle-méthyle. Plusieurs paires d'huiles ne sont pas miscibles et celles qui le sont le moins sont les paires dont les teneurs en phényle sont les plus différentes.

20 Les paires miscibles sont désignées par "m" dans le tableau ci-dessus. Ces huiles sont disponibles industriellement chez Dow Corning Corporation. Les indices de réfraction (n , indiqué plus bas) sont proportionnels à leur teneur en unités phényles.

| | Mole % Ph | DC 710 | DC 550 | DC 203 | DC 230 | DC 560 | DC 510 | DC 200 |
|---|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 25 DC 710 $n=1,533$ | 47 | m | m | | | | | |
| 30 DC 550 $n=1,4935$ | 15 | m | m | | m | m | | |
| 35 DC 203 alkyl-aryle $n=1,4659$ | - | | | | m | | | |
| DC 230 $n=1,4615$ | - | | m | | m | m | | |
| DC 560 chlorophényle $n=1,425$ | 16 | | m | | m | m | m | m |
| DC 200 tout diméthyle $n=1,4025$ | 0 | | | | | m | m | m |
| DC 510 $n=1,425$ | 2,6 | | | | | m | m | m |

EXEMPLE 6

On mélange en un rapport pondéral de 10/1, une Partie A (RTV 615, 0% phényle) et une Partie B (RTV 655, 6% phényle), sans charge. On laisse réagir pour former une masse élastomère qui n'est pas transparente parce que les composants ne sont 5 pas assez miscibles. On mélange en un rapport pondéral 10/1, la Partie A (RTV 655, 6% phényle) et la Partie B (RTV 615, 0% phényle), sans charge.

Le mélange durci fournit une masse élastomère qui n'est pas transparente.

Une miscibilité médiocre résulte des teneurs en phényle différentes des polymères respectifs et provoque le manque de transparence. Les Exemples 5 et 6 10 montrent l'importance de tous les composants liquides d'un mélange de résine de silicium ayant des teneurs similaires en unités phényles, pour obtenir une bonne miscibilité et démontrent l'effet de celle-ci sur la transparence.

Selon l'invention, on utilise des résines de silicium contenant à la fois 15 des groupes phényles et méthyles, en proportions telles que le copolymère obtenu présente un indice de réfraction compatible avec celui d'une charge de silice pour fournir des matériaux optiquement clairs, intéressants pour former des implants intra-oculaires, des lentilles et, en particulier, des verres de contact.

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et 20 modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1.- Elastomère de silicone vulcanisé, renforcé et optiquement clair, caractérisé en ce qu'il comprend 80 à 95% en poids de:

(a) un copolymère comprenant:

5 (i) du diméthyl siloxane,
 (ii) du diphenyl siloxane et/ou phénylméthyl siloxane, et
 (iii) du vinyl siloxane;

(b) un copolymère comprenant:

10 (i) du diméthyl siloxane,
 (ii) du diphenyl siloxane et/ou phénylméthyl siloxane, et
 (iii) du siloxane ayant des groupes $(R)_2HSiO-$ et/ou $-O-SiHR-O-$, où R est un radical méthyle ou éthyle;

à condition que chacune des fractions (a) et (b) comprenne de 6 à 16% molaires d'unités phényles et que chacune ne renferme pas du composant (iii) de l'autre;

15 (c) et de 5 à 20% d'une charge de silice,

l'indice de réfraction du copolymère étant pratiquement le même que celui de la charge (c).

2.- Elastomère de silicone selon la revendication 1, caractérisé en ce que: R est le radical méthyle,

20 (c) est de la silice fumée,

le groupe de (b) (iii) est R_2HSiO- , et

l'indice de réfraction d'un élastomère de (a) et (b) est compris entre environ 1,43 et 1,47.

3.- Elastomère de silicone selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en 25 qu'il y a: - 100 parties en poids du copolymère:

(a) comprenant environ 0,3 mole % de vinyl siloxane,
 6% molaires de diphenyl siloxane,
 le reste étant du diméthyl siloxane,

- 10 parties en poids de copolymère:

30 (b) comprenant 1 à 2% molaire d'unités $-O-SiH(CH_3)_2$,
 environ 6% molaires de diphenyl siloxane,
 le reste étant du diméthyl siloxane, et
 environ 11 parties en poids de charge de silice fumée.

4.- Lentille de contact, caractérisée en ce qu'elle est moulée à partir 35 d'un élastomère selon la revendication 1, 2 ou 3.

5.- Implant oculaire, caractérisé en ce qu'il est moulé à partir de l'élastomère selon la revendication 1, 2 ou 3.

6.- Lentille de contact, caractérisée en ce qu'elle est moulée à partir de l'élastomère selon la revendication 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.